Ueber

Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Georg Rohde

aus Bromberg.

München.
Buchdruckerei von Julius Fuller, Hundskugel 3.
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0149

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu München auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. v. MILLER ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. v. MILLER für das freundliche Interesse, das derselbe meiner Arbeit bis zum Schluss zuwandte, sowie für die mannigfachen Beweise von Wohlwollen, die mir derselbe zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Ingleichen gebührt mein Dank Herrn Privatdocenten Dr. PLÖCHL für die mir von demselben ertheilten geschätzten Rathschläge, sowie Herrn Prof. Dr. C. HAUSHOFER für eine mir gütigst ausgeführte krystallographische Untersuchung.

Einleitung.

Die von DOEBNER und v. MILLER aufgefundene Synthese des Chinaldins aus Anilin und Paraldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure[1]) hat bisher nach zwei Richtungen hin eine Erweiterung erfahren.

Indem DOEBNER und v. MILLER das Anilin durch die verschiedensten andern primären aromatischen Amine ersetzten, erhielten sie Chinaldinderivate mit den mannigfaltigsten Substituenten im Benzolkern[2]); andererseits lieferte ihnen der Ersatz des Paraldehyds durch Aldehyde von der allgemeinen Form: R. CH_2.CHO Chinolinabkömmlinge mit Seitenketten in der $\alpha\beta$-Stellung des Pyridinkerns[3].)

Neben diesen beiden Verallgemeinerungen, welche durch ihre Combinirbarkeit[4]) noch ausserordentlich an Fruchtbarkeit gewinnen, lässt nun aber die Chinaldinsynthese noch eine dritte Erweiterung zu.

Der nach den Anschauungen von DOEBNER und v. MILLER bei der Chinaldinbildung und den analogen Synthesen intermediär entstehende ungesättigte Aldehyd vom Typus des Acroleïns,[5]) resp. das demselben vorgebildete, von den genannten Forschern ebenfalls als Zwischenproduct in Erwägung gezogene Aldol von der allgemeinen Form: R. CH(OH). CHR. CHO[6]) kann nämlich nicht nur entstehen durch Zusammentritt zweier Molecüle eines einheitlichen Aldehyds mit der Gruppe:

---

[1]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 16, 2464.

[2]) DOEBNER und v. MILLER; Ber. 16, 2469; Ber. 17, 938; Ber. 17, 1698; Panajotow, Ber. 20, 32.

[3]) KUGLER, Ber. 17, 1714. SPADY, Ber. 17, 1718 und 18, 3373; KAHN, Ber. 18, 3361.

[4]) HARZ, Ber. 18, 3384.

[5]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 17, 1712 und 1721.

[6]) DOEBNER u. v. MILLER, Ber. 16, 2665 und v. MILLER, Ber. 20, 1908.

$-CH_2.CHO$[1]), sondern auch durch Vereinigung zweier Molecüle verschiedener Aldehyde[2]). Es sind mithin auch Chinolinderivate zu erwarten, wenn man salzsaure primäre aromatische Amine mit einem Gemisch von zwei verschiedenen Aldehyden in Reaction bringt, und zwar lässt die Theorie, je nach der Structur[3]) der angewandten Aldehyde und der Zahl[4]) ihrer Kohlenstoffatome Chinolinabkömmlinge mit Substituenten entweder in der α-Stellung, oder in der β-Stellung, oder gleichzeitig in der α- und β-Stellung des Pyridinkerns voraussehen.

Die erste in der genannten Richtung unternommene Condensation, welche erfolgreich durchgeführt wurde, ist die Synthese des α-Isopropylchinolins aus salzsaurem Anilin und einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutylaldehyd.[5]) Ihr Erfolg gab Veranlassung, auch andere Gemische von Aldehyden in den Kreis der Untersuchung zu ziehen;[6]) vor allem wurde auch die schon früher versuchte Condensation von salzsaurem Anilin mit einem Gemisch von Acet- und Propylaldehyd wieder aufgenommen, welche das interessante[7]) **Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin** zu geben versprach.

Acetaldehyd und Propylaldehyd müssen nach den oben entwickelten Anschauungen bei der gleichzeitigen Einwirkung auf salzsaures Anilin zunächst zu dem Aldol:

$$\begin{array}{l} CH\ (OH)\text{-}CH\text{-}CHO, \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

resp. zu dem ungesättigten Aldehyd:

$$\begin{array}{l} CH{=}C\text{-}CHO \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

zusammentreten.

In zweiter Phase ist sodann die Condensation des Adols, beziehungsweise Aldehyds mit dem Anilin zu erwarten.

---

[1]) Doebner und v. Miller, Ber. 17, 1713 und M. Kahn, Ber. 18, 3372.

[2]) Lieben und Zeisel, Wiener Monatshefte, 1883, 10. Vgl. ausserdem v. Miller, Ber. 20, 1909.

[3]) v. Miller, Ber. 20, 1908 und 1909.

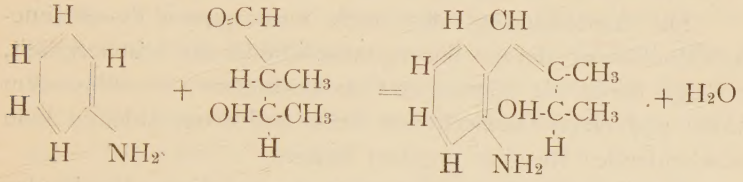
[4]) v. Miller und Kinkelin, Ber. 20, 1916.

[5]) v. Miller, Ber. 20, 1908.

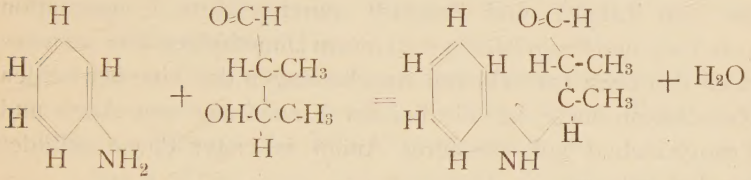
[6]) v. Miller und Kinkelin, Ber. 20, 1916 und 1934.

[7]) Vgl. Anhang.

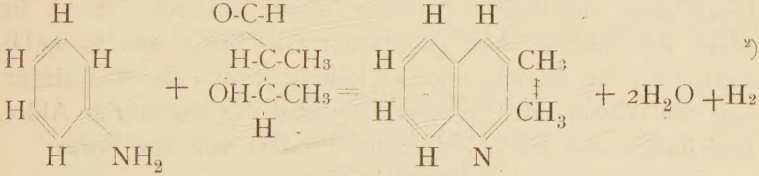
Hierbei muss als sicher festgestellt gelten, dass der Sauerstoff der Aldehydgruppe in den Benzolkern eingreift;[1]) in Frage bleibt aber, ob zunächst Zwischenproducte im Sinne der Gleichungen:



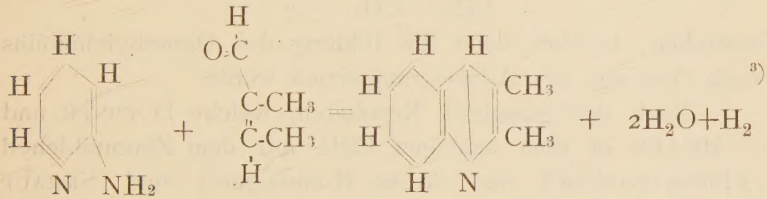
oder:



entstehen, oder ob sich die Chinolinbildung direct, etwa nach einer der beiden folgenden Gleichungen vollzieht:



oder:



Ausser als Gemisch kommen aber die beiden Aldehyde jedenfalls auch für sich allein zur Wirkung; man hat also neben dem für die Reaction typischen Py-$\alpha\beta$-Dimetylchinolin

[1]) v. MILLER, Ber. 20,1934.

[2]) Der Wasserstoff wird nicht als solcher frei, sondern wird zu Reductionen verbraucht. Vgl. DOEBNER und v. MILLER Ber. 17, 1698, sowie KUGLER, Ber. 17, 1717.

[3]) Vgl. v. MILLER's Anmerkung, Ber. 20, 1934.

noch Chinaldin und α-Aethyl-β-methylchinolin zu erwarten, ganz abgesehen von den alkylirten Anilinen und den Tetrahydrochinolinbasen, welche unter dem Einfluss des bei der Reaction auftretenden Wasserstoffs entstehen.[1])

Die Aussonderung des noch unbekannten Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins aus diesem Basengemisch bildet die Schwierigkeit, in Folge deren die bisherigen Condensationen von salzsaurem Anilin und einem Gemisch von Acet- und Propylaldehyd kein entscheidendes Resultat ergeben hatten.

In hohem Grade willkommen war unter diesen Umständen die von LIEBEN und ZEISEL[2]) durchgeführte Condensation von Acet- und Propylaldehyd zu jenem Dimethylacroleïn, welches nach den oben entwickelten Anschauungen das eine der beiden Zwischenproducte ist, die bei der Einwirkung von Acet- und Propylaldehyd auf salzsaures Anilin in erster Phase gebildet werden müssen.

Dieses neue, von LIEBEN und ZEISEL als Tiglinaldehyd bezeichnete substituirte Acroleïn könnte entweder direct im Sinne der letzten oben gegebenen Gleichung zum Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin führen, oder es könnte daraus durch Anlagerung von Wasser oder Salzsäure zunächst das zugehörige Aldol, beziehungsweise ein chlorhaltiges Product von der Form:

$$\begin{matrix} CHCl\text{-}CH\text{-}CHO \\ \dot{C}H_3 \quad\quad \dot{C}H_3 \end{matrix}$$

entstehen, welches dann die Bildung des Dimethylchinolins nach Analogie des Adols ermöglichen würde.

Nach den günstigen Resultaten, welche DOEBNER und v. MILLER in dem analogen Falle mit dem Zimmtaldehyd (β-Phenylacroleïn[4]) und dessen Homologen[5]) und SKRAUP unter ähnlichen Bedingungen mit dem Crotonaldehyd[6]) erzielt

[1]) Vgl. Anmerkung 2 auf der vorigen Seite, sowie das weiter unten folgende Capitel über die secundären Basen von der Condensation des Tiglinaldehyds mit salzsaurem Anilin.

[2]) LIEBEN und ZEISEL, Wiener Monatshefte, Bd. 7, 53.

[3]) C BEYER, Ber. 20, 1769.

[4]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 16, 1644.

[5]) v. MILLER und KINKELIN, Ber. 19, 527.

[6]) SKRAUP, Ber. 15, 897.

haben, war nicht zu bezweifeln, dass die Reaction in dem einen oder andern Sinne verlaufen würde. Es war demnach angezeigt, die Darstellung des Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins zunächst ausgehend vom Tiglinaldehyd durchzuführen. Man durfte so hoffen, die Eigenschaften des Dimethylchinolins in ungetrübter Reinheit kennen zu lernen und konnte dann mit Zuversicht daran gehen, letzteres auch in dem Basengemisch aufzusuchen, welches bei Anwendung eines Gemisches von Acet- und Propylaldehyd entsteht.

Die nachfolgende Arbeit ist im Anschluss an diese Erwägungen ausgeführt worden und gliedert sich dem entsprechend in drei Haupttheile.

Der 1. Theil behandelt die Einwirkung des Tiglinaldehyds auf salzsaures Anilin, speciell die auf diesem Wege durchgeführte Synthese des Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins.

Im 2. Theil wird das erhaltene Dimethylchinolin des Näheren charakterisirt und einiger Nebenproducte gedacht.

Der 3. Theil bringt die Ergebnisse, welche bei Anwendung eines Gemisches von Acet- und Propylaldehyd erhalten wurden.

Anhangsweise sind dann noch einige Verbindungen beschrieben, welche bei Versuchen resultirten, die vom $\alpha\beta$-Dimethylchinolin in die Gruppe des Acridins leiten sollten.

I.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Lässt man Tiglinaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Gemisch der berechneten Menge Anilin und dem doppelten Gewicht des letzteren an concentrirter Salzsäure fliessen, so findet unter gelinder Wärmeentwickelung eine Verflüssigung des Anilinchlorhydrates statt und man erhält eine braungelbe Flüssigkeit von öliger Consistenz.

Verdünnt man das erhaltene Product mit Wasser, so wird ein grosser Theil des Tiglinaldehyds wieder abgeschieden; übersättigt man mit Alkali, so wird Anilin regenerirt.

Indessen hat doch auch eine Reaction im Sinne einer Chinolinbildung stattgefunden. Es deutet dies nicht nur der Geruch nach Chinaldin an, welcher beim Erwärmen des mit Alkali übersättigten Reactionsproductes wahrnehmbar wird, sondern nach Wegschaffung des Anilins mittelst Natriumnitrit gelingt es auch, durch Uebertreiben des Reactionsproductes mit Wasserdampf geringe Mengen von Chinolinbasis in Substanz, als farbloses Oel zu erhalten.

Weit erheblicher ist die Chinolinbildung, wenn man nach dem Eintropfen des Tiglinaldehyds noch einige Zeit auf ungefähr 80° erwärmt, oder wenn man den Tiglinaldehyd direct in ein auf diese Temperatur vorgewärmtes Gemisch von Anilin und concentrirter Salzsäure eintropfen lässt. Uebersättigt man das so erhaltene Product mit Alkali und unterwirft dasselbe dann einer Destillation mit Wasserdampf, so krystallisirt bei längerem Stehen in der Kälte aus dem übergegangenen Oel eine nicht unbeträchtliche Menge von schönen, wasserhellen, rhombischen Tafel oder Prismen, welche sich durch ihre Eigenschaften unzweifelhaft als eine Chinolinbasis zu erkennen geben.

Für eine reichliche Ausbeute an dieser Basis erwies es sich in der Folge als vortheilhaft, einen Ueberschuss von Anilin zu verwenden.

Folgendes ist das Verfahren, mit dem die günstigsten Resultate erzielt wurden:

Ein Gemenge von salzsaurem Anilin und Salzsäure, entsprechend 4 Molecülen Anilinchlorhydrat und 4 Mol. Salzsäure von 38%, wird auf ungefähr 80° erwärmt und zu dem hierbei sich verflüssigenden Gemisch unter stetem Umschütteln die einem Molecül entsprechende Menge Tiglinaldehyd langsam tropfenweise zugegeben.

Zur sicheren Beendigung der Reaction erwärmt man dann noch 1—2 Stunden auf 80—85°, verdünnt sodann das Reactionsproduct mit Wasser und scheidet die gebildeten Basen sammt dem überschüssigen Anilin durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Alkali ab. Da eine Harzbildung bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen nur in äusserst geringem Maasse eintritt, so ist die bei den Vorversuchen angestellte Destillation der Rohbasen mit Wasserdampf überflüssig. Man nimmt dieselben vielmehr direct mit Aether auf, trocknet, destillirt den Aether ab und schafft durch fractionirte Destillation das überschüssige Anilin möglichst fort. Die restirenden Basen werden alsdann in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, durch Ausschütteln mit Aether von einer geringen Menge eines in Tröpfchen auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeles[1]) befreit und in der Kälte tropfenweise mit einer Lösung von Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich hierbei eine beträchtliche Menge eines braunen Oeles ab, welches die LIEBERMANN'sche Nitroso-Reaction giebt und aus den Nitrosoverbindungen der bei der Condensation nebenher gebildeten secundären Basen[2]) besteht. Durch Ausschütteln mit Aether werden dieselben entfernt und hierauf durch Kochen des Rückstandes das Diazosalz des nach dem Fractioniren (vgl. oben) noch zurückgebliebenen Anilins zerstört. Man filtrirt dann

[1]) Das Oel scheint zu grossem Theile aus dem später beschriebenen Amylanilin von der Form:

$$C_6H_5NH\text{-}CH_2.CH\text{-}CH_2$$
$$\qquad\qquad\quad \dot{C}H_3 \quad \dot{C}H_3$$

zu bestehen.

[2]) Vgl. das Capitel über die secundären Basen von der Condensation des Tiglinaldehyds mit salzsaurem Anilin.

das ausgeschiedene Phenolharz ab, regenerirt die unverändert gebliebenen Basen mittelst Alkali aus ihrer Salzlösung und treibt dieselben zur völligen Reinigung mit Wasserdampf über. Das so erhaltene Oel wird mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung über Aetzkali getrocknet und hierauf durch Destillation vom Aether befreit. Beim Erkalten scheidet sich dann eine reichliche Krystallisation des gewünschten Chinolinkörpers in den oben erwähnten rhombischen Tafeln oder Prismen ab, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind.

Da der flüssig gebliebene Theil des Condensationsproductes noch eine betrachtliche Menge der festen Base enthält, so ist es nöthig, denselben noch einer wiederholten fractionirten Destillation zu unterwerfen.

Man erhält so zwei Fractionen, deren niedere im Wesentlichen zwischen 240—250° siedet, während die höhere zwischen 255—260° übergeht. Letztere erstarrt beim Erkalten zu einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse und ist identisch mit der zuerst erhaltenen krystallisirten Base. Die andere Fraction besteht nach den angestellten Untersuchungen zum grössten Theil aus Chinaldin, enthält aber ausserdem geringe Mengen anderer Basen von nicht ermitteltem Charakter.

Die Ausbeute an krystallisirtem Product beläuft sich nach dem angegebenen Verfahren im bestem Falle auf 40% vom Gewichte des angewendeten Tiglinaldehyds. Eine etwa gleich grosse Menge repräsentiren zusammen die daneben gebildeten flüssigen tertiären Basen.

II.

Charakterisirung der erhaltenen Chinolinbasen und deren Nebenproducte.

A. Untersuchung des krystallisirten Chinolinkörpers.

Wie erwartet worden war, lieferte die Analyse der neu erhaltenen Verbindung Zahlen, welche auf die Formel eines Dimethylchinolins stimmen.

I. 0,1628 gr. der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.5029 gr. CO_2 und 0,106 gr. H_2O.

II. 0,1813 gr. Substanz lieferten 0,5584 gr. CO_2 und 0,1175 gr. H_2O.

III. 0,2153 gr. Substanz gaben 18,3 Cc. N. Bar. 718 mm. Temp. — 18°.

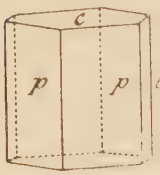
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{11}N$	I.	II.	III.
C = 84,07%	C = 84,24%	84,00%	—
H = 7,00%	H = 7,23%	7,20%	—
N = 8,92%	N = —	—	9,28%

Die im Geruch an Chinaldin erinnernde Base schmilzt zwischen 66—67° zu einem fast farblosen Oel, welches bei 261° (Bar. 729 mm) siedet. Mit Wasserdampf geht die Base mässig leicht als farbloses Oel über, welches, wenn die Base rein ist, schon nach kurzer Zeit im wässerigen Destillat zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser ist die Base etwas löslich und kann daraus mit Hülfe ihres Pikrates abgeschieden werden. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol und Aether, leicht löslich auch in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Chinaldin.

Letzteres Lösungsmittel verdient eine besondere Erwähnung, weil die Base, wie bereits angegeben wurde, bei ihrer Darstellung aus einem zum grossen Theile aus Chinaldin be-

stehenden Oele zur Abscheidung gelangt und aus diesem Lösungsmittel besonders schön krystallisirt erhalten werden kann.

Herr Prof. Dr. C. HAUSHOFER hatte die Güte, die aus Chinaldin gewonnenen Krystalle einer Untersuchung zu unterwerfen, und giebt davon folgende Beshreibung:



»Krystallsystem rhombisch

a : b : c = 0,5569 : 1 : ?

Farblose, kurze Prismen der Combination ∞P (110) = p, o P (001) = c, $\infty \breve{P} \infty$ (010) = b Die Flächen des Brachypinakoïdes b sind meist nur sehr schmal und unvollkommen.

	Gemessen:	Berechnet:
p : p = (110) (1$\bar{1}$0) =	121°46	—
p : c = (110) (001) =	90°—	—
p : b = (110) (010) =	118°22	119° 71

Ebene der optischen Axen parallel der basischen Fläche. Im convergenten polarisirten Lichte erscheinen auf jeder Prismenfläche Theile des Lemniscatensystems.«

Zur weiteren Charakterisirung der Base seien einige Derivate derselben beschrieben:

Das Platindoppelsalz: $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2$. $PtCl_4 + 2H_2O$.

Dasselbe wird erhalten, wenn man die heisse Lösung des Chlorhydrates der Base mit Platinchlorid versetzt. Da die Verbindung selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, so findet hierbei meist die sofortige Abscheidung des Platinates in Form eines Krystallpulvers statt, welches aus mikroskopischen, anscheinend durch Domen zugeschärften, vierseitigen Prismen besteht. Beim Umkrystallisiren, oder beim Vermischen hinreichend verdünnter Lösungen erhält man das Platinat in Form langer orangegelber Spiesse.

Das Platinat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche schon über concentrirter Schwefelsäure abgegeben werden. Eine Wasserbestimmung ergab bei mehrstündigem Erhitzen des Salzes auf eine Temperatur von 110° für 0,9699 gr. angewandte lufttrockene Substanz einen Wasserverlust von 0,0458 gr., was genau dem von der Theorie geforderten Werth: 4,72 %

entspricht. Bei mehrtägigem Stehen des entwässerten Salzes in mässig trockner Luft (im Wägzimmer) hatte das Salz sein ursprüngliches Gewicht wieder erhalten.

Eine Platinbestimmung ergab in 0,3531 gr. der lufttrockenen Substanz 0,0906 gr. Pt 25,65%. Die Theorie erfordert für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2$. $PtCl_4+2H_2O$ einen Platingehalt von 25,85%.

Im Schmelzröhrchen erhitzt fängt das Platinat bei 230° an sich zu schwärzen. Eine Schmelzung findet nicht statt. Bei 280° war das Salz anscheinend völlig zersetzt.

Das Pikrat: $(C_{11}H_{11}N).\ C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fällt dabei in Form eines pulverigen Niederschlages aus, der aus mikroskopischen, zweiseitig schief abgeschnittenen Prismen besteht. Derselbe ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslich und kann bei langsamem Erkalten seiner Lösung in Alkohol in sehr kleinen federförmigen Aggregaten von mikroskopischen Prismen erhalten werden. Grössere Krystalle konnten auf keine Weise gewonnen werden. Der Schmelzpunkt wurde zu 225° gefunden.

Analytisches Ergebniss:

0,2469 gr. der lufttrocknen Substanz ergaben 33.7 Cc N. Bar. = 721mm. Temp. = 24°.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.C_6H_2(OH).(NO_2)_3$	
N = 14,51%	N = 14,59%

Das Chromat: $(C_{11}H_{11}N)_2.\ Cr_2O_7H_2$.

Man erhält das Chromat, wenn man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat versetzt. Es scheidet sich hierbei in orangerothen Nädelchen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser centimeterlange Spiesse geben. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen hält sich das Salz bis gegen 150° unverändert. Von da ab findet allmähliche Zersetzung unter Bräunung statt, bis bei etwa 185° das Salz völlig zersetzt ist.

3,3455 gr. lufttrockene Substanz ergaben beim Erhitzen 0,0998 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{11}N)_2.Cr_2O_7H_2$	
Cr 19,67%	Cr 19,81%

Das Chlorhydrat: $C_{11}H_{11}N.HCl+2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes, welches sowohl in Wasser wie in Alkohol ungemein leicht löslich ist, wurde eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen (Stärke 96%) und die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vorsichtig mit viel Aether überschichtet. Lässt man die so vorbereitete Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich das Chlorhydrat in glasglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus,

An der Luft hält sich das Salz beliebig lange unverändert. Beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen über 100° werden dagegen 2 Molecüle Wasser abgegeben. Der im letzteren Falle auftretende Geruch nach freier Base deutet zugleich eine beginnende Dissociation an. Dieselbe findet in geringem Grade ebenfalls statt, wenn man die Lösungen des Salzes verdampft.

Die analytischen Ergebnisse sind folgende:

I. 0,3422 gr. lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure 0,0533 gr. $H_2O = 15,57\%$.

II. 0,2935 gr. des lufttrocknen Salzes lieferten 0,1823 gr. Chlorsilber entsprechend 15,37% Cl.

Beide Werthe führen zur Formel:

$C_{11}H_{11}N.HCl.+2H_2O$, welche verlangt:

$H_2O = 15,68\%$

$Cl = 15,47\%$.

Bemerkt sei noch, dass das entwässerte Salz ebenso wie das Platinat nach kurzem Stehen an der Luft sein früheres Gewicht wieder annimmt.

Das Sulfat: $C_{11}H_{11}N.SO_4H_2+H_2O$.

Um womöglich das neutrale Salz zu erhalten, wurde die Base mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Schwefel-

säure übergossen, das Ungelöste abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde alsdann in heissem Alkohol gelöst und erkalten gelassen.

Auf diese Weise wurde das Sulfat in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Dasselbe ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, dagegen nur mässig löslich in starkem Alkohol. Es krystallisirt, in der oben angegebenen Weise dargestellt, mit 1 Mol. H_2O, welches schon beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure, wiewohl langsam, abgegeben wird. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen schmilzt es bei 235°.

Die Analyse führte trotz des Ueberschusses an Base, der bei der Darstellung des Sulfats zur Anwendung gekommen war, zur Formel eines sauren Salzes, was übrigens in Uebereinstimmung mit den bei andern Chinolinbasen gemachten Erfahrungen steht.

I. 0,2350 gr. lufttrockene Substanz verloren über concentrirter Schwefelsäure 0,0158 gr. H_2O.

II. 0,1421 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,1187 gr. SO_4Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.SO_4H_2+H_2O$	
$H_2O = 6,59\%$	$H_2O = 6,72\%$
$S = 11,72\%$	$S = 11,47\%$.

III. 0,2173 gr. der entwässerten Substanz gaben 0,1951 gr. SO_4Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.SO_4H_2$	
$S = 12,55\%$	$S = 12,33\%$

Beim Stehen des entwässerten Salzes an der Luft im Wägzimmer wurde nicht das frühere Gewicht erhalten, sondern es wurde nur eine Gewichtszunahme erreicht, die fast genau $^1/_3$ Mol. Wasser entspricht. Dieses Gewicht erhielt sich auch, als das Salz der viel feuchteren Luft des Laboratoriums ausgesetzt wurde. Das aufgenommene Wasser darf also wohl nicht als hygroskopische Feuchtigkeit gedeutet werden.

Das Nitrat: $C_{11}H_{11}N.NO_3H$.

Zur Gewinnung des Nitrates wurde die Base in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Salpetersäure in der

Kälte gelöst und die Lösung über concentrirter Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Nach mehrtagigem Stehen hatte sich das Nitrat in derben, unregelmässig durcheinander gewachsenen Prismen abgeschieden, die sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich sich erwiesen. Das erhaltene Salz war wasserfrei. Bei andauerndem Erhitzen über 110° erlitt es unter Braunfärbung eine allmählige Zersetzung. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolz es unter vollständiger Zersetzung bei 150°.

Zur Feststellung der Formel wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,2572 gr. der lufttrockenen Substanz ergaben 0,5693 gr. CO_2 und 0,1297 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.NO_3H$	
C 60%	C 60,36%
H = 5,45%	H - 5,60%

Das Jodmethylat: $C_{11}H_{11}N.CH_3J+{}^1/_2H_2O$.

Das Jodmethylat wurde durch Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade erhalten. Die Vereinigung vollzieht sich unter Erstarren des Reactionsproductes zu einer gelben Krystallmasse. Bei mittlerer Temperatur des Wassers (40—50°) ist dieselbe in einigen Minuten vollendet, bei Siedehitze fast momentan.

Das erhaltene Product ist sowohl in Wasser wie in Alkohol mässig leicht löslich. Die Reinigung desselben wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol bewerkstelligt, wobei man es in Form büschelförmig verzweigter, derber, kurzer Nadeln erhält, die mit ${}^1/_2$Mol. H_2O krystallisiren. Beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure färbt sich das ursprünglich hellgelbe Salz dunkelgelb und verliert dabei sein Wasser. Dasselbe wird beim Stehen des entwässerten Salzes an feuchter Luft nicht wieder aufgenommen. Im Schmelzröhrchen erhitzt schmilzt das Jodmethylat bei 218° zu einer rubinrothen Flüssigkeit.

Der analytische Befund war folgender:

I. 0,4353 gr. der lufttrocknen Substanz gaben 0,3312 gr. Jodsilber.

II. 0,3251 gr. der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,2551 gr. Jodsilber.

III. 0,3324 gr. des frisch bereiteten und durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrockneten Productes gaben 0,2531 gr. Jodsilber.

IV. 0,2851 gr. des frisch bereiteten Productes verloren beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure 0,008 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$	$H_2O = 2{,}80\%$
$H_2O = 2{,}92\%$	$J_I = 41{,}11\%$
$J = 41{,}23\%$	$J_{III} = 41{,}14\%$
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N.CH_3J$	
$J = 42{,}47\%$	$J_{II} = 42{,}45\%$

Oxydation der Base.

Die Oxydation des erhaltenen krystallisirten Chinolinkörpers wurde nach der schon mehrfach erprobten Vorschrift ausgeführt, welche DOEBNER und v. MILLER für die Oxydation des Chinaldins zu Chinaldinsäure geben;[1]) doch wurde nur so viel Chromsäure angewendet, als zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist.

10 gr. Basis wurden demgemäss in verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und hiezu eine Lösung von 15 gr. Chromsäure in 25 gr. concentrirter Schwefelsäure und 50 gr. Wasser gegeben. Die Oxydation wurde bei Wasserbadtemperatur ausgeführt und beanspruchte etwa 4 Tage. Ueber den Fortschritt derselben unterrichtete das allmählige Verschwinden des beim Vermischen der Lösungen ausgefällten Chromats der Base und der damit verbundene Uebergang der ursprünglich orangerothen Farbe der Reactionsflüssigkeit in das Grün der Chromoxydsalzlösungen. Nachdem dieser Punkt erreicht worden war, wurde das Reactionsproduct mit Ammoniak übersättigt und durch Einleiten eines kräftigen Dampfstromes von der unveränderten Base befreit. Es wurden auf diese Weise nicht weniger als 6 gr. Base zurückgewonnen.

[1]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 16, 2472.

Der Niederschlag von Chromhydroxyd wurde nunmehr abfiltrirt, wiederholt mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingedampft. Bei einer gewissen Concentration begann die Abscheidung bräunlicher Flocken, die nach und nach erheblich zunahm. Später begann dann auch die Abscheidung von schwefelsaurem Ammon. Das Abdampfen wurde zur vollständigen Trockne fortgesetzt und nunmehr der Rückstand etwa 5—6mal mit starkem Alkohol (96%) ausgekocht. Die vereinigten Auszüge liessen beim Erkalten glänzende Krystallflitter fallen, die sich unter dem Mikroskop als langgestreckte, farblose, anscheinend rectanguläre Prismen darstellten.

Die Untersuchuug ergab, dass das erhaltene Product eine Säure darstellt, welche offenbar durch Dissociation ihres Ammonsalzes frei erhalten worden ist.[1]) Durch den Geruch ihrer beim Verbrennen entwickelten Dämpfe charakterisirte sich dieselbe als eine Säure der Chinolingruppe.

Die Reinigung der Säure von darin enthaltenen Spuren von Ammoniumsulfat konnte äusserst leicht durch Auskochen mit etwas Wasser bewerkstelligt werden, worin dieselbe nur sehr wenig löslich ist. Die Ausbeute an reinem Product betrug etwa $1^1/_2$ gr.

Die gereinigte Säure bildet feine, fast weisse Nädelchen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol merklich, aber immerhin noch schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 234°. Erhitzt man die Säure längere Zeit im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt, so erhält man ein braunes, basisches Oel von Chinaldingeruch, welches mit Wasserdampf destillirt in farblosen Tropfen übergeht und sich mit Hülfe seines Platindoppelsalzes leicht als Chinaldin charakterisiren lässt.

Die Analyse der Säure führte zur Formel einer Monomethylchinolincarbonsäure.

I. 0,1401 gr. lufttrockene Substanz lieferten 0,3632 gr. CO_2 und 0,0636 gr. H_2O.

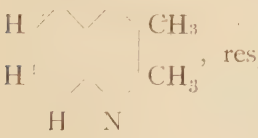
II. 0,1450 gr. Substanz ergaben 10,4 Cc. N. Bar. = 712 mm. Temp. = 17°. Temp. der Kalilauge = 20°.

[1]) Vgl. H. Weidel, Wiener Monatshefte, Bd. 8, 132.

Berechnet für: $C_9H_5N(CH_3).COOH$.	Gefunden: I.	II.
C 70,59%	C 70,70%	—
H 4,81%	H 5,04%	—
N 7,49%	N —	7,79%

Mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung und die beschriebenen Eigenschaften ist es zweifellos, dass die erhaltene Säure identisch ist mit der α-Methylchinolin-β-carbonsäure, welche FRIEDLÄNDER durch Condensation von Orthoamidobenzoldehyd mit Acetessigester und Verseifen des so entstehenden Esters erhielt.[1])

Es folgt hieraus, dass der erhaltene krystallisirte Chinolinkorper thatsächlich das Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin von der Form:



, resp. der Form:

ist, welches nach den in der Einleitung angestellten Betrachtungen bei der Condensation von salzsaurem Anilin- und Triglinaldehyd zu erwarten ist.

Ausserdem ergiebt das gänzliche Fehlen der a priori ebenfalls als Oxydationsproduct des $\alpha\beta$-Dimethylchinolins denkbaren β-Methylchinolincarbonsäure,[2]) dass der α-Methylgruppe eine weit grössere Beständigkeit gegen Chromsäure zukommt, als der β-Methylgruppe.[3]) Da von ersterer dasselbe auch gegenüber der γ-Methylgruppe gilt (vgl. C. BEYER, J. pr. Ch. 33,415), so ist die α-Methylgruppe von sämmtlichen drei im Pyridinkern des Chinolins möglichen Methylen gegen Chromsäure am beständigsten.

[1]) FRIEDLÄNDER und GÖHRING, Ber. 16, 1836.

[2]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 18, 1641; KAHN, Ber. 18, 3368; SPADY, Ber. 18, 3379; DOEBNER und v. MILLER, Ber. 19, 1195.

[3]) Das abweichende Verhalten, welches das Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin bei der Oxydation mit Chromsäure gegenüber solchen in der $\alpha\beta$-Stellung des Pyridinkerns alkylsubstituirten Chinolinderivaten zeigt, bei welchen die α-Alkylgruppe eine längere Kette bildet, als die β-Alkylgruppe, erweist recht deutlich, dass in den angezogenen Fällen die Beständigkeit der Seitenketten gegen Oxydationsmittel in erster Linie von ihrer Länge abhängt, während die relative Stellung hierbei erst in zweiter Linie in Betracht kommt.

Reduction des Py-αβ-Dimethylchinolins.

Die Reduction des Dimethylchinolins wurde in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, bereitete aber ganz unerwartete Schwierigkeiten.

Weder gelang es ein sicheres Kriterium für die Beendigung der Reduction aufzufinden,[1]) noch war es möglich, selbst nach vielstündiger lebhafter Wasserstoffentwicklung eine vollständige Reduction zu erzielen.

Da eine Trennung der Stammbase und Hydrobase mit Hülfe der salzsauren Salze, wie sie in analogen Fällen mit Erfolg angewendet worden ist,[2]) wegen des geringen Unterschiedes in der Wasserlöslichkeit der genannten Salze sich als unthunlich erwies, so wurde für die Reindarstellung der Hydrobase der Umweg über die Nitrosoverbindung derselben eingeschlagen. Aber auch auf diesem Wege konnte das erstrebte Ziel nicht erreicht werden, da die mittelst Natriumnitrit in Form eines braungelben Oeles aus dem Gemisch der Basen in bekannter Weise abgeschiedene Nitrosoverbindung der Hydrobase bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure anscheinend nicht die Hydrobase zurückbildete, sondern eine äusserst veränderliche Flüssigkeit ergab, welche sich schon in ätherischer Lösung aus Gelb in ein fast schwarz erscheinendes Violettroth verfärbte und bei Versuchen einer Destillation zum grössten Theil verharzte.

Unter diesen Umständen blieb nichts anderes übrig, als die Reduction so lange forzusetzen, bis der Verbrauch an Zinn einige Gewähr gab, dass die Reduction nunmehr vollendet sein könnte. Es wurde demgemäss in die Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählig etwa das Zehnfache der berechneten Menge Zinn eingetragen und die Reaction so geleitet, dass beständig eine lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfand. Das

[1]) Vgl. KUGLER, Ing.-Diss., Speyer 1886.

[2]) KUGLER, Ber. 17, 1717; HARZ, Ber. 18, 3387.

nach erfolgter Auflösung des Zinns erhaltene Reductionsproduct lässt beim Erkalten Nadeln eines Zinndoppelsalzes fallen, welches in seinen äusseren Eigenschaften keinen wesentlichen Unterschied von dem Zinndoppelsalz der Stammbase erkennen lässt. Dasselbe wurde abfiltrirt und nach dem Auflösen in Wasser gesondert von der Mutterlauge in concentrirte überschüssige Natronlauge eingetragen. Die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten wurden alsdann mit Aether erschöpft, die ätherischen Auszüge vereinigt und diese, um einer möglicherweise stattfindenden Zersetzung des Reductionsproductes thunlichst vorzubeugen (vgl. oben), sofort mit wenig concentrirter Salzsäure ausgeschüttelt. Eine geringfügige Ausscheidung von salzsaurem Salz, welche hiebei statthatte, ging bei wiederholtem Ausschütteln wieder in Lösung.

Aus der salzsauren Lösung schied sich nach mehrtägigem Stehen über concentrirter Schwefelsäure ein Krystallkuchen ab, in dem hie und da ziemlich derbe concentrisch gruppirte Nadeln zu unterscheiden waren. Da ein vorläufiger Versuch ergab, dass beim Uebersättigen des erhaltenen Productes mit Natronlauge ein Oel abgeschieden wird, welches völlig unähnlich dem aus der Nitrosoverbindung der Hydrobase durch Reduction erhaltenen Körper, eine durchaus beständige Verbindung bildet, so wurde auch der übrige Theil des erhaltenen salzsauren Salzes mit Natronlauge übersättigt und die abgeschiedene freie Basis einer näheren Untersuchung unterworfen.

Dieselbe stellte ein hellgelbes, stark farbenzerstreuendes Oel von angenehm mildem Chinaldingeruch dar. Der Siedepunkt der völlig unzersetzt übergehenden Substanz lag zwischen 245—250°. Mit Eisenchlorid färbte sich die in Wasser suspendirte Base braunroth.

Die Analyse führte zu den Zahlen:

	I.	II.	III.
C =	82,64%	82,71%	—
H =	8,83%	8,87%	—
N =	—	—	9,06%

I. 0,2446 gr. der über conc. Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,7412 gr. CO_2 und 0,1944 gr. H_2O.

II. 0,1730 gr. Substanz lieferten 0,5247 gr. CO_2 und 0,1381 gr. H_2O.

III. 0,2304 gr. Substanz lieferten 19,3 Cc. N. Bar: 711 mm. Temp. 18. Temp. der Kalilauge = 20°.

Vergleicht man diese Werthe mit den in der angefügten Uebersicht gegebenen Procentzahlen für das Dimethylchinolin und dessen Hydroderivate, so sieht man, dass die Reduction des Dimethylchinolins keine vollständige ist. Immerhin erscheint kaum zweifelhaft, dass die Reduction in Uebereinstimmung mit den bisher bekannten Fällen bis zum Tetrahydroproduct vorschreitet, und man darf wohl annehmen, dass sich in den Eigenschaften der erhaltenen Base bereits der Charakter des Tetrahydroderivates des Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins ausprägt.

Uebersicht der Procentzahlen des Dimethylchinolins und seiner Hydroderivate:

I. Dimethylchinolin.	II. Dihydroproduct.
C 84,07%	C 83,02%
H 17,00%	H 8,18%
N 8,92%	N 8,80%

III. Tetrahydroderivat.	IV. Dargestellter Körper.		
	I.	II.	III.
C 81,98%	C 82,64%	82,71%	—
H 9,31%	H 8,83%	8,87%	—
N 8,69%	N —	—	9,06%

B. Untersuchung der flüssigen tertiären Basen von der Einwirkung des Tiglinaldehyds auf salzsaures Anilin.

Bei allen Condensationen des Tiglinaldehyds mit salzsaurem Anilin bestanden die erhaltenen tertiären Basen etwa zur Hälfte aus $\alpha\beta$-Dimethylchinolin, zur andern aber aus einem Oel, welches im Wesentlichen zwischen 240—250° überging.

Die Untersuchung ergab, dass dasselbe, abgesehen von dem noch darin gelösten $\alpha\beta$-Dimethylchinolin, ein Gemenge von anscheinend drei verschiedenen Basen darstellt, von denen die eine in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist.

Eine theilweise Trennung dieser Basen konnte mit Hülfe der Pikrate erzielt werden.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung der Basen mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen reichlichen, mikrokrystallinischen, gelben Niederschlag, welcher die Pikrate des Dimethylchinolins und der den Haupttheil des Oeles bildenden Base enthält. In Lösung bleiben die Pikrate der beiden (?) übrigen Basen.

Die Untersuchung der letzteren hat bisher zu keinem entscheidenden Resultat geführt; dagegen gelang es mit Sicherheit, die Natur der den Haupttheil des Oeles bildenden Base zu ermitteln.

Unterwirft man das aus dem schwer löslichen Antheil der Pikrate regenerirte Basengemisch in der früher beschriebenen Weise der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, so erhält man eine Säure, welche sich in allen Punkten identisch erweist mit der aus dem $\alpha\beta$-Dimethylchinolin entstehenden α-Methylchinolin-β-carbonsäure. Eine zweite Säure konnte nicht aufgefunden werden und es war somit zu erwarten, dass hauptsächlich nur Dimethylchinolin oxydirt sein würde und die Oxydation gewissermassen eine Reinigung der flüssigen Base zu bedeuten habe.

In der That ergab die Untersuchung der von der Oxydation zurückgewonnenen Antheile von Basis, dass sich deren Siedepunktsgrenzen einander erheblich genähert hatten. Dieselben entsprachen nunmehr ziemlich genau dem Siedepunkt des Chinaldins und erweckten die Vermuthung, dass die flüssige Base mit diesem, nach den Erfahrungen von Doebner und v. Miller nur schwierig durch Chromsäure oxydirbaren Chinolinkörper identisch sein könnte. Diese durch den Geruch der erhaltenen Base unterstützte Vermuthung wurde durch die weitere Untersuchung völlig bestätigt.

Durch oft wiederholtes Fractioniren gelang es, die Siedepunktsgrenzen der erhaltenen Base einander noch mehr zu nähern und schliesslich ein Product zu erhalten, welches im Wesentlichen zwischen 236—238° (Bar. 715 mm.) überging.

Dieses Product lieferte ein Platinat und ein Pikrat, welche sowohl im Schmelzpunkt, als auch in den übrigen Eigenschaften in bester Uebereinstimmung mit den bezüglichen

Salzen des Chinaldins standen, und da auch die Analyse des Platinates auf Chinaldin hinwies, so war nicht länger zu bezweifeln, dass die untersuchte Base mit diesem Körper identisch sei.

Für die Schmelzpunktbestimmung des Platinates wurde als Controlsubstanz das Platinat eines im hiesigen Laboratorium dargestellten Chinaldins benutzt. Beide Platinate schäumten bei 234° auf.

Das Pikrat schmolz zwischen 187—189°.

Die Analyse des Platinates ergab in 0,1900 gr. der lufttrocknen Substanz 0,0533 gr. Platin. Wasser war nicht vorhanden.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt 28,22%	Pt 28,05%

Mit der Ausmittelung der Thatsache, dass die flüssigen tertiären Basen, welche bei der Condensation des Tiglinaldehyds mit salzsaurem Anilin resultiren, zum grössten Theil aus Chinaldin bestehen, erwuchs nunmehr die Frage nach der Herkunft desselben.

Leider kann diese Frage zur Zeit nicht beantwortet werden.

Am nächsten liegt a priori wohl die Deutung, dass der verwendete Tiglinaldehyd (Sdpkt.: 115—120°) nicht rein war, sondern ein durch Fractioniren nicht trennbares Gemisch von Crotonaldehyd (Sdpkt.: 105°) und Tiglinaldehyd (Sdpkt.: 115,8, corr.) darstellte. In der That ergab auch die Analyse einer sorgfältig vorbereiteten Fraction 115—118° des Tiglinaldehyds Werthe, welche auf einen Gehalt von fast 50% Crotonaldehyd[1]) gedeutet werden könnten, nämlich C 69,98% und H 9,38% gegen C 71,43% und H 9,52% der Theorie.

Da aber Lieben und Zeisel die Fraction 115—120° als annähernd reines Product bezeichnen und als Ausbeute in Rechnung ziehen[2]), so ist man auf die Autorität dieser Forscher hin gezwungen, anzunehmen, dass das Minus an

[1]) Crotonaldehyd enthält 68,57% C und 8,57 % H.

[2]) Lieben und Zeisel, Wiener Monatshefte 7,54.

Kohlenstoff in der Fraction 115 . 118° des Tiglinaldehyds auf andere Gründe, z. B. auf eine partielle Oxydation des Tiglinaldehyds zurückzuführen ist, zumal auch die zwei nächst höheren Fractionen (118 —120° und 120—122°) einen annähernd gleichen Mindergehalt an Kohlenstoff ergaben, nämlich C 70,18%, beziehungsweise C . 69,77%[1]). Es bleibt somit kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dass das erhaltene Chinaldin ein integrirendes Product der Condensation von Tiglinaldehyd mit salzsaurem Anilin ist.

Auch dieser Frage ist schon näher getreten worden, sofern versucht wurde, die Entstehung des Chinaldins durch eine Spaltung des Tiglinaldehyds in seine Componenten zu deuten. Man hätte in diesem Falle neben Chinaldin noch α-Aethyl-β-methylchinolin[2]), resp. Propylanilin, oder beide Producte zu erwarten. Trotz eingehender Untersuchung des Condensationsproductes gelang es indessen nicht, Propylanilin oder α-Aethyl-β-methylchinolin nachzuweisen. Die sichere Deutung der Entstehung des Chinaldins dürfte daher erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

C. Die secundären Basen von der Condensation des Tiglinaldehyds mit salzsaurem Anilin.

Nach den Entwickelungen von DOEBNER und v. MILLER wird der bei der Chinaldinsynthese verfügbar werdende Wasserstoff in zweierlei Richtungen zu Reductionswirkungen verbraucht:[3])

Zum Theil addirt sich derselbe an das gebildete Chinaldin und reducirt dieses zur Tetrahydroverbindung, zum Theil führt er den Aldehyd in Alkohol über und bedingt so die Bildung von Aethylanilin.

Die entsprechenden Vorgänge sind bisher bei den meisten nach dem Schema der Chinaldinsynthese durchgeführten Condensationen beobachtet worden[4]) und waren somit auch bei

[1]) Vgl. G. A. RAUPENSTRAUCH, Wiener Monatshefte, Bd. 8, 110.

[2]) KUGLER, Ber. 17, 1714.

[3]) DOEBNER und v. MILLER, Ber. 17, 1698.

[4]) KUGLER, Ber. 17, 1717; SPADY, Ber. 17, 1720 und 18, 3376; KAHN, Ber. 18, 3365.

der Condensation von Tiglinaldehyd mit salzsaurem Anilin zu erwarten.

In der That hatte, wie bereits früher erwähnt worden ist, die Behandlung der bei der Condensation erhaltenen angesäuerten Rohbasen mit Natriumnitrit zur Abscheidung beträchtlicher Mengen eines dunkelbraunen Oeles geführt, welches die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction zeigte und deshalb auf die Nitrosamine der gebildeten secundären Basen gedeutet wurde.

Zur Regenerirung der letzteren wurden die mit Wasser und Alkali gewaschenen Nitrosoverbindungen der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen.

Die Reduction erfolgt unter allmähliger Aufhellung der anfanglich braunrothen Flüssigkeit; dabei geht ein Theil der Nitrosoverbinduugen in Lösung, während ein anderer Theil verharzt.

Die Reduction ist beendet, wenn die Flüssigkeit hell weingelb geworden ist. Man filtrirt dann vom überschüssigen Zinn und vom Harz ab, giesst das Reductionsproduct in einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge und erschöpft den gebildeten Niederschlag von Zinnhydrooxydul mit Aether. Aus der ätherischen Lösung, welche durch die Eigenschaft, sich sehr rasch dunkel violettroth bis fast schwarz zu färben, die Gegenwart eines sehr empfindlichen Körpers anzeigt, werden die Basen durch Verdampfen des Aethers als schwarzbraunes Oel erhalten.

Die wiederholte Destillation dieses Oeles führte zu zwei sich in charakteristischer Weise unterscheidenden Fractionen.

Die eine geht im Wesentlichen zwischen 230—240° über und bildet ein hellgelbes, nur allmählich nachdunkelndes Oel. Die höher siedende Fraction dagegen, welche die Destillate von etwa 250° an umfasst, verfärbt ihre beim Uebergehen ebenfalls helle Farbe fast momentan in ein tiefes Schwarzroth, während jedesmal sehr beträchtliche Antheile vollständig verharzt im Fractionskölbchen zurückbleiben.

Dieses Verhalten der 2. Fraction steht in vollkommenster Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen Verhalten

des Körpers, welcher bei der Reduction der Nitrosoverbindung des Tetrahydrodimethylchinolins entsteht. Man darf daraus schliessen, dass das Tetrahydrodimethylchinolin den einen Theil der bei der Condensation von Tiglinaldehyd mit salzsaurem Anilin entstehenden secundären Basen bildet. In der ersten Fraction hätte man das von der Theorie angekündigte alkilirte Anilin zu vermuthen, dem im vorliegenden Falle a priori sowohl die Constitution:

$$C_6H_5.NH\text{-}CH_2\text{-}C\begin{matrix}CH\\ CH_3CH_3\end{matrix}$$

als auch die Constitution:

$$C_6H_5.NH\text{-}CH_2.\begin{matrix}CH\text{-}CH_2\\ CH_3CH_3\end{matrix}$$

zugesprochen werden kann, je nachdem sich die Reduction des Tiglinaldehyds auf die Reduction der Aldehydgruppe beschränkt, oder unter Addition noch eines weiteren Moleculs Wasserstoff zugleich die doppelte Bindung des Aldehyds zur einfachen Bindung gelöst wird.

Die Ergebnisse der Analyse sprechen dafür, dass der Reductionsprocess im letzteren Sinne verläuft:

0,1298 gr. der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0,3837 gr. CO_2 und 0,1229 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_6H_5NH\text{-}CH_2\text{-}\begin{matrix}CH\text{-}CH_2\\ CH_3CH_3\end{matrix}$ [1]	Gefunden:
C = 80,98%	C = 80,62
H = 10,43%	H = 10,52
N = 8,58%	N = ? [2]

Des Ferneren schliesst sich das erhaltene Product in seinen Eigenschaften eng an das von SPADY in analoger Weise bei der Condensation von Isovaleraldehyd und salzsaurem Anilin erhaltene Amylanilin von der Form:

[1] Das ungesättigte alkylirte Anilin von der Form:

$$C_6H_5NH\text{-}CH_2.\ C=CH$$
$$CH_3\ CH_3$$

erfordert C = 81,98% und H = 9,32%.

[2] Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Verlust des Materials nicht mehr ausgeführt werden.

$C_6H_5NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3$
CH_3 an.[1])

Es erscheint daher kaum zweifelhaft, dass die erhaltene Verbindung thatsächlich das Amylanilin von der Form:

$C_6H_5NH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2$
CH_3CH_3

ist, welches dann das dritte bekannte Isomere unter den acht theoretisch möglichen Amylanilinen sein würde.

Die folgende Uebersicht der Eigenschaften des neuen Amylanilins möge dieses Capitel beschliessen.

Das erhaltene Product ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Der Siedepunkt liegt zwischen 236—238° (Bar. = 715 mm).

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure bildet es leicht lösliche Salze, deren Lösungen leicht dissociiren. Das salzsaure Salz wurde in Form undeutlich krystallisirter, etwas röthlicher Krusten erhalten, das Pikrat als gelbbraunes Oel, welches auch in der Kälte nicht erstarrte. Salpetersäure und Eisenchlorid färben das Amylanilin in der Kälte schön grün; in der Hitze fällen sie harzige, resp. amorphe, missfarbige Producte. Platinchlorid fällt braune Massen, die sich beim Erhitzen schwärzen.

[1]) Spady, Ber. 18, 3378.

III.

Ergebnisse der Einwirkung eines Gemisches von Acet- und Propylaldehyd auf salzsaures Anilin.

Die Einwirkung des Gemisches von Acet- und Propylaldehyd auf salzsaures Anilin fand unter folgenden Bedingungen statt:

In einer Druckflasche (Mineralwasserflasche mit Patentverschluss) wurden 41,5 gr. Anilin (die $1\frac{1}{2}$fache theoretische Menge) und 86 gr. Salzsäure von 38% gegeben und zu dem erkalteten Krystallbrei von Anilinchlorhydrat sodann ein Gemenge von 25 gr. Propylaldehyd (1 Mol. entsprechend) und 20 gr. Acetaldehyd (etwas mehr als 1 Mol.) zugegossen.

Die Reaction erfolgt fast momentan unter starker Erwärmung und erfordert deshalb ein rasches Operiren beim Einfüllen des Aldehydgemisches und beim Schliessen der Flasche. Sobald die erste Einwirkung vorüber ist, erwärmt man noch 2 3 Stunden im Wasserbade auf die Temperatur des siedenden Wassers.

Der Inhalt der erkalteten Flasche besteht aus einem dunkelbraunen dicken Oel, welches beim Verdünnen mit Wasser schwarze Harzmassen ausfallen lässt. Dass eine Reaction im Sinne einer Chinolinbildung stattgefunden hat, beweist der Geruch nach Chinaldin, den man wahrnimmt, wenn man eine mit Alkali übersättigte Probe des Reactionsproductes erwärmt.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Reactionsproduct nach dem Uebersättigen mit Alkali zunächst mit Wasserdampf destillirt.

Das hierbei übergehende gelbliche Oel wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und zur Entfernung des unverbrauchten Anilins und der vorauszusetzenden secundären Basen mit Natriumnitrit gekocht. Nachdem dann vom Harz abfiltrirt worden war, wurden die intact gebliebenen Basen

aus ihrer schwefelsauren Lösung mittelst Alkali wieder abgeschieden und abermals mit Wasserdampf übergetrieben.

Es wurde auf diese Weise ein Product erhalten, welches nur noch aus tertiären Basen bestehen konnte. Dasselbe stellte ein fast farbloses Oel vom Geruche des Chinaldins dar und durfte als ein Gemisch von Chinaldin (Sdpkt. 239°), Dimethylchinolin (Sdpkt. 261°) und α-Aethyl-β-methylchinolin (Sdpkt. 268°) angesprochen werden.

Um aus diesem Basengemisch das Dimethylchinolin abzuscheiden, wurden die Basen einer fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher die Destillate in drei den zu erwartenden Basen entsprechenden Fractionen von 230 250° (5 gr.), 250–260° (2 gr.) und 260—272° (1 gr.) aufgefangen wurden.

Es gelang auf diese Weise, die Bildung von Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin unschwer nachzuweisen und dasselbe in völlig reinem Zustande, wenn auch in kleiner Menge (0,7 gr.) zu isoliren.

Wie vorausgesetzt worden war, ist das Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin vorzugsweise in der Fraction 250 260° enthalten, da die gleichzeitige Gegenwart von Chinaldin den Siedepunkt desselben herabdrückt. Beim Stehen setzt die Fraction 250 260° schöne, farblose, rhombische Prismen ab, die in ihren Formen ganz den Krystallen von Dimethylchinolin aus einer Lösung in Chinaldin gleichen und nach ihrem Schmelzpunkt zu urtheilen derselbe lag zwischen 65 66° diesen Körper in fast reinem Zustande darstellen.

Noch reiner sind die Krystallisationen, welche zur Abscheidung kommen, wenn man die als farbloses Oel erhaltene Fraction 230 250° noch weiter fractionirt und die über 245° übergehenden Antheile längere Zeit stehen lässt, oder besser, dieselben in eine Kältemischung stellt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten ebenfalls die Formen des Dimethylchinolins und schmolzen nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether in völlig scharfer Uebereinstimmung mit einer Probe von Dimethylchinolin aus Tiglinaldehyd.

Um die Identität des erhaltenen Productes mit Dimethylchinolin noch weiter sicher zu stellen, wurde das Pikrat und das Platinat davon dargestellt und von letzterem eine Analyse gemacht. Dieselbe ergab in 0,3793 gr. lufttrockener Substanz 0,0172 gr. H_2O und 0,0971 gr. Pt.

Berechnet für: $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4+2H_2O$		Gefunden:	
H_2O	4,72%	H_2O =	4,53%
Pt	25,85%	Pt	25,59%

Ebenso entsprachen die äusseren Eigenschaften des Platinates und Pikrates, sowie das Verhalten derselben beim Erhitzen im Schmelzröhrchen genau den bezüglichen Verbindungen des Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolins; die Bildung dieses Körpers bei der Einwirkung eines Gemisches von Acet- und Propylaldehyd auf salzsaures Anilin ist somit erwiesen.

Weniger günstige Resultate wurden bezüglich der Isolirung von Chinaldin und α-Aethyl-β-methylchinolin erzielt.

Dass diese Basen gebildet werden, erscheint selbstverständlich und kann auch nach den angestellten Untersuchungen nicht bezweifelt werden. Die Schwierigkeit, das beigemengte Dimethylchinolin und vielleicht noch andere Basen völlig auszusondern, gestattete indessen nicht, das Chinaldin und das α-Aethyl-β-methylchinolin im Zustande der Reinheit zu isoliren.

Das α-Aethyl-β-methylchinolin wurde aus dem zwischen 260—272° übergehenden Destillat des Basengemisches, das bereits im Kühlrohr erstarrte, abzuscheiden versucht. Die aus diesem Product durch weiteres Fractioniren gewonnenen Antheile mit einem Siedepunkte über 268° enthielten jedoch nach dem ungenau zwischen 54—60° liegenden Schmelzpunkte (α-Aethyl-β-methylchinolin schmilzt bei 59°) noch fremde Bestandtheile, offenbar Dimethylchinolin. Ebenso war das aus der Fraction 230—250° abgeschiedene Chinaldin vom Siedepunkt 236—240° nach den Eigenschaften seines Platinates nicht völlig rein. Eine weitere Reinigung konnte indessen bei den geringen Mengen des zur Verfügung stehenden Materials nicht ausgeführt werden. Es durfte darauf auch um so eher verzichtet werden, als es in der vorliegenden Untersuchung

lediglich darauf ankam, festzustellen, ob die Reaction zwischen salzsaurem Anilin und einem Gemisch von Acet- und Propylaldehyd zur Bildung von Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin führt. Mit der Isolirung dieses Körpers ist diese Aufgabe gelöst, und es gewinnen dadurch die Anschauungen, welche in der Einleitung über den Verlauf der Chinolinbildung bei Anwendung eines Gemisches von Aldehyden entwickelt wurden, eine neue Stütze. Fortan erscheint es nicht zweifelhaft, dass die in der Anwendung eines Gemisches von Aldehyden liegende Erweiterung der Chinaldinsynthese[1]) einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist, und wenn auch nicht geleugnet werden darf, dass in der gleichzeitigen Bildung von mindestens zwei,[2]) meist aber drei in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen Verbindungen eine erhebliche Schwierigkeit für die Durchführung der Condensationen mit gemischten Aldehyden liegt, so bildet doch diese Verallgemeinerung der Chinaldinsynthese für eine ganze Reihe von Chinolinderivaten zur Zeit den nächsten und bisweilen vielleicht den einzigen Weg ihrer Darstellung.

[1]) Dieselbe ist mittlerweile in zwei weiteren Fällen erprobt worden. Vgl. v. Miller und Kinkelin, Ber. 20, 1916 und Ber. 20, 1934.

[2]) v. Miller, Ber. 20, 1909.

Anhang.

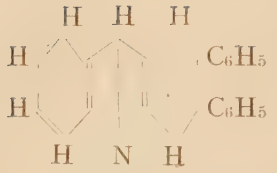
Die Stellung der beiden Methylgruppen im Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin und die Möglichkeit, dass die am Chinaldin mehrfach erprobte grosse Reactionsfähigkeit der α-Methylgruppe[1]) auch der β-Methylgruppe eigen sein könnte, lud zu dem Versuche ein, das Verhalten des Dimethylchinolins gegen Orthodialdehyde, Orthodiketone, α-Ketonsäuren und ähnlich reagirende Verbindungen zu prüfen, zumal dabei die Möglichkeit geboten war, in die Gruppe des Acridins zu gelangen und auf diese Weise die Frage nach der Parabindung des Stickstoffs im Chinolin endgültig zu entscheiden.

Es wurden zu diesem Zwecke Versuche angestellt mit Glyoxal, Phenanthrenchinon und Brenztraubensäure; aber ohne jedes Resultat. Ebenso verlief ein mit Tetrabromacetylen angestellter Versuch erfolglos. Dagegen trat eine Condensation ein mit Benzil.

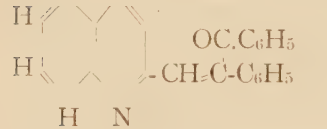
Dieselbe verläuft schon bei Wasserbadtemperatur und ohne Benutzung eines Condensationsmittels, wiewohl langsam, und liefert ein stickstofthaltiges, in Säuren nach Art des Acridins mit prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz sich lösendes Product, welches durch Alkalien aus seiner sauren Lösung in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 173^0 gefällt wird und aus Alkohol in kleinen, schön ausgebildeten, stark lichtbrechenden Prismen von bräunlicher Farbe und vom Schmelzpunkt 176^0 erhalten werden kann.

Die Eigenschaften dieser Base erweckten die Hoffnung, dass in derselben das Diphenylacridin von der Form:

[1]) Jacobsen und Reimer, Ber. 16, 1086 und 2602; Wallach und Wüsten, Ber. 16, 2007; v. Miller und Spady, Ber. 18, 3402 und 19, 130; A. Einhorn, Ber. 18, 3465; v. Miller und Kinkelin, Ber. 18, 3238; v. Miller, Ber. 20, 2041.



vorläge; die Analyse lehrte indessen alsbald, dass nur eine Methylgruppe des Dimethylchinolins mit dem Benzil in Reaction getreten war, so dass der erhaltenen Base vermuthlich die Constitution:



zukommt.

I. 0,1852 gr. lufttrockene Substanz gaben 0,5845 gr. CO_2 und 0,0944 gr. H_2O.

II. 0,1659 gr. Substanz gaben 0,5224 gr. CO_2 und 0,0832 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{25}H_{19}ON$ [1]	Gefunden: I.	II.
C = 85,96%	C 86,07%	85,86%
H 5,45%	H = 5,67%	5,50%

Da nicht ausgeschlossen war, dass sich die Condensation bei gesteigerter Temperatur auch auf die zweite Methylgruppe des Dimethylchinolins erstrecken würde, so wurde die Basis vom Schmelzpunkt 176° einige Zeit auf 180° erhitzt. Dabei vollzog sich unter raschem Erstarren des anfänglich geschmolzenen Productes eine glatte Umwandlung desselben in eine schöne, krystallisirte, gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 240°, welche im Gegensatz zum Ausgangsmaterial kaum noch basische Eigenschaften besitzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist.

Quantitativ angestellte Versuche ergaben, dass die Umwandlung ohne Gewichtsverlust von Bedeutung vor sich geht.

In dem einen Falle verloren 0,2896 gr. der lufttrockenen Base vom Schmelzpunkt 176° bei der Umwandlung in das gelbe Product 0,0025 gr.; in einem zweiten Falle erlitten 0,3501 gr. einen Verlust von 0,004 gr.

[1] Für ein Diphenylacridin berechnet sich C = 90,63% und H = 5,13%.

Geringe Anzeichen einer beginnenden Sublimation und einer Zersetzung erklären diese Verluste; eine Abspaltung von Atomen aus dem Molecül des Ausgangsmaterials war jedenfalls ausgeschlossen.

Uebereinstimmend mit diesen Resultaten ergab die quantitative Untersuchung des Körpers die nämliche empirische Zusammensetzung, die der Base vom Schmelzpunkt 176° zukommt.

I. 0,1221 gr. der lufttrockenen Substanz ergaben 0,3858 gr. CO_2 und 0,0622 gr. H_2O.

II. 0,1997 gr. Substanz gaben 7,8 Cc.N. Bar. 713 mm. Temp. = 17. Temp. der Kalilauge = 20°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{19}ON$	I.	II.
C = 85,96%	C = 86,17	—
H = 5,45%	H = 5,66	—
N = 4,01%	N =	— 4,25%

Am nächsten liegt nach diesen Ergebnissen und den beschriebenen Eigenschaften des Körpers die Annahme, dass derselbe ein Polymeres der Base vom Schmelzpunkt 176° darstellt. Eine controlirende Dampfdichtebestimmung konnte indessen leider nicht angestellt werden, da sich der Körper schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt.

Für die Gewinnung des beschriebenen Productes ist es nicht nothwendig, von der Basis vom Schmelzpunkt 176° auszugehen. Man erhält vielmehr den Körper viel bequemer, wenn man direct ein Gemenge von Dimethylchinolin und Benzil mehrere Stunden auf etwa 150° erhitzt. Auf diesem Wege war der Körper schon früher gelegentlich eines Vorversuchs zur Bildung von Diphenylacridin erhalten worden. Ein gleicher Versuch gab auch den Anlass zur Entdeckung noch eines dritten Körpers.

Als nämlich bei einem Versuche Dimethylchinolin mit Benzil auf 230° erhitzt wurde, entwichen beim Oeffnen des Schmelzrohres reichliche Ströme eines unentzündlichen Gases während das Reactionsproduct statt des bei weniger hoch gesteigerter Temperatur erzielten gelben Körpers eine intensiv

nach Diphenylmethan riechende, harzige, braune Masse darstellte, aus welcher ein in weissen Nadeln krystallisirender, stickstofthaltiger, basischer Körper vom Schmelzpunkt 120° isolirt werden konnte, dessen Analysenergebnisse mit Ausnahme der leider verunglückten Stickstoffbestimmung hier folgen:

I. 0,2739 gr. der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,8975 gr. CO_2 und 0,1659 gr. H_2O.

II. 0,1562 gr. Substanz gaben 0,5125 gr. CO_2 und 0,0937 gr. H_2O.

Gefunden:

	I.	II.
C =	89,36%	89,48%
H =	6,73%	6,66%

Die Entstehung der neuen Base legte nahe, dass dieselbe zu dem gelben Körper in Beziehungen stehen müsste. Die zur Ermittelung dieser Beziehungen angestellten Versuche blieben indessen lange erfolglos, bis nach Erschöpfung fast aller Möglichkeiten sich der Gedanke ergab, dass das bei der Condensation von Dimethylchinolin und Benzil abgespaltene Wasser die Ursache der Bildung der Base sein könnte,

In der That wurde die Base beim Erhitzen des gelben Körpers mit Wasser auf ungefähr 210° unter Kohlensäureabspaltung erhalten und damit zugleich ein Anhaltspunkt für die Constitution derselben gewonnen.

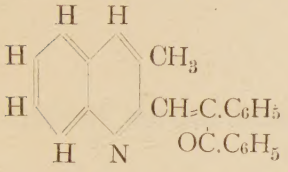
Ist nämlich der gelbe Körper ein Polymeres der Base vom Schmelzpunkt 176°, so kann man annehmen, dass der in demselben entweder noch intact enthaltene, oder unter dem Einfluss der hochgespannten Wasserdämpfe regenerirte Benzilrest: $= C.C_6H_5$
$OC.C_6H_5$
dieselbe Umwandlung erleidet, welche Benzil erfahrt, wenn man dasselbe mit Wasser unter Druck erhitzt.

Dieser Körper liefert unter den genannten Bedingungen die Benzilsäure nach der Gleichung:

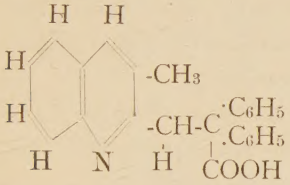
$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ (OH) \end{matrix} = C_6H_5 \cdot \overset{\cdot OH}{\underset{\cdot COOH}{C}} \quad [1])$$

[1]) Jena, Ann. 155, 78.

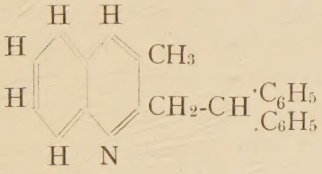
In entsprechender Weise könnte sich der Körper:



in welchem der Rest des an einen Carbonylkohlenstoff des Benzils geketteten Dimethylchinolins den Werth eines Sauerstoffatomes im Benzil hat unter Addition von Wasser in die Säure:



umwandeln, und diese könnte dann unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Base von der Form:



liefern.

Inwieweit diese Annahme, nach welcher sich die erhaltene Base als ein Derivat des Diphenylmethans darstellt, berechtigt ist, musste die Condensation von Diphenylchinolin mit Benzhydrol ergeben. Hervorgehoben sei hier nur noch, dass keine einzige Deutung gefunden werden konnte, welche sowohl mit dem Verlauf der Reaction, als auch mit dem Analysenergebniss in annähernd so gutem Einklang gebracht werden konnte, wie die entwickelte Hypothese:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{21}N$	I.	II.
C = 89,16%	C = 89,36%	89,48%
H = 6,50%	H = 6,73%	6,66%

Zusammenfassung der wesentlichsten Resultate.

1. Tiglinaldehyd liefert bei der Condensation mit salzsaurem Anilin, in Uebereinstimmung mit der Bildung von Py-α-Phenyl-β-methylchinolin aus salzsaurem Anilin und α-Methylzimmtaldehyd, Py-αβ-Dimethylchinolin.

2. Py-αβ-Dimethylchinolin entsteht in einer Operation bei der Condensation von salzsaurem Anilin mit einem Gemisch von Acetaldehyd und Propylaldehyd.

3. Die Oxydation des Py-αβ-Dimethylchinolins mittelst Chromsäure liefert im Gegensatz zur Oxydation der bisher dargestellten Py-αβ-Chinolinderivate keine α-Carbonsäure, sondern eine β-Carbonsäure und beweist damit, dass die Widerstandsfähigkeit der Seitenketten im Pyridinkern des Chinolins gegen Oxydationsmittel in erster Linie von ihrer Länge abhängt, während die relative Stellung hierbei erst in zweiter Linie in Betracht kommt.

4. Die Reactionsfähigkeit der α-Methylgruppe des Chinaldins bleibt auch im αβ-Dimethylchinolin erhalten; dagegen scheint der β-Methylgruppe eine grosse Indifferenz zuzukommen.